

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-11284

(P2001-11284A)

(43) 公開日 平成13年1月16日 (2001.1.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 L 59/00		C 0 8 L 59/00	
C 0 8 J 5/00	C E Z	C 0 8 J 5/00	C E Z
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	
5/00		5/00	
7/00		7/00	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-166021 (P2000-166021)	(71) 出願人	598029656 ティコナ ゲゼルシャフト ミット ベシ ュレンクテル ハフツング T i c o n a G m b H ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム マイン リオナー シュトラッセ 38 アー
(22) 出願日	平成12年6月2日 (2000.6.2)	(72) 発明者	クラオス・クルツ ドイツ連邦共和国65451 ケルスターバッ ハ, ルドルフ・ブライツシャイドーシュト ラーセ 2アー
(31) 優先権主張番号	1 9 9 2 5 4 9 1. 5	(74) 代理人	100089705 弁理士 社本 一夫 (外5名)
(32) 優先日	平成11年6月4日 (1999.6.4)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性成形組成物の使用

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、熱可塑性成形組成物の使用を提供する。

【解決手段】 特に、(A)80～99.8重量%のポリオキシメチレンホモポリマーまたはポリオキシメチレンコポリマー、(B)0.1～10重量%のポリアルキレングリコール、および(C)0.1～10重量%の酸化亜鉛を含んでいて、成分(A)～(C)の重量%の総和がそれぞれの場合において100%となるような成形組成物は、ディーゼル燃料またはガソリンと直接接触する用途向けの成形品を製造するのに適している、ということが見出された。こうした成形組成物から製造される成形品は、経時変化した燃料、高温長時間使用のディーゼル燃料、および侵食性ガソリンに対する抵抗性に関するより高い要求を満たす。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)80～99.8重量%のポリオキシメチレンホモポリマーまたはポリオキシメチレンコポリマー、(B)0.1～10重量%のポリアルキレングリコール、および(C)0.1～10重量%の酸化亜鉛を含んでいて、成分(A)、(B)、および(C)の総和がそれぞれの場合において100%となるような熱可塑性成形組成物の、ディーゼル燃料またはガソリンと直接接触する用途向けの成形品を製造するための使用。

【請求項2】 (A)30～99.8重量%のポリオキシメチレンホモポリマーまたはポリオキシメチレンコポリマー、(B)0.1～10重量%のポリアルキレングリコール、および(C)0.1～10重量%の酸化亜鉛、ならびに(D)0～50重量%の充填剤、強化剤、および/または添加剤を含んでいて、成分(A)、(B)、(C)、および(D)の総和がそれぞれの場合において100%となるような成形品の、ディーゼル燃料またはガソリンと直接接触する用途のための使用。

【請求項3】 前記ポリアルキレングリコールが10,000～45,000平均分子量を有する、請求項1または2に記載の使用。

【請求項4】 使用する前記ポリアルキレングリコールがポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールである、請求項1または2に記載の使用。

【請求項5】 前記成形品が、燃料タンク、燃料パイプ、バルブ本体、接続部品、燃料搬送ユニット、または燃料レベルセンサーである、請求項1～4のいずれか一項に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリエチレングリコールと酸化亜鉛とを含むポリオキシメチレン成形組成物を、ディーゼル燃料や侵食性ガソリン(abrasive gasoline)と直接接触する状態で使用される成形品を製造するために使用することに関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 機械的特性が優れていて、耐薬品性が良好であるので、ポリオキシメチレン(POM)は、自動車における多くの用途にここ数年にわたって使用されている。特に、耐燃油性が高いので、燃料搬送ユニットに使用されている。現在の用途においては、特に衝突に対する要件を満足しなければならず、このためには部材の十分な強靱性が必要とされる。

【0003】 POMから造られる部材の燃料供給・戻りシステムにおける温度要件は最高で60℃の使用温度であり、このような条件下での車両操作の長年の経験から、POMはこうした要件を十分に満たすことがわかった。

【0004】 自動車業界によって最近開発された新世代エンジン(engine generations)においては、特にディーゼル燃料で動く車両の耐熱性要件は100℃以上という大

2

幅に高い値へとシフトしつつある。したがってPOMから造られる部材も、こうしたより増大した要求を見たさなければならない。しかしながら、ディーゼル燃料は高温においては劣化し、POMに対して悪影響を及ぼすことが見いだされた。したがって、例えば、ディーゼル燃料中に存在するイオウまたはイオウ含有化合物は空気と接触して酸化されると酸性のイオウ化合物が生成し、こうした化合物はPOMに対して分解作用を及ぼす。この悪影響は、試験片における測定可能な重量損失と靱性低下(例えば破断点伸びの減少)から明らかである。

【0005】 一方、ガソリン燃料は経時変化を起こすことがあり、おそらくは侵食性の経時変化生成物が形成される。このタイプの経時変化プロセスと成分に及ぼす経時変化生成物の影響をシミュレートするために、安定性試験(US標準SAE J 1681 による)において特に侵食性のガソリン燃料が使用されている。これらの燃料は通常、特に酸性で酸化性の性質を有しており、したがってディーゼル燃料のようにPOMに対して悪影響を及ぼすことがある。しかしながら、燃料と直接接触する用途が意図されている部材は、これらの高い要求を満たさなければならない。特に自動車工業はこのような試験を必要とする。

【0006】 したがって本発明の目的は、ディーゼル燃料および侵食性ガソリンに対する抵抗性という、より高度の要求を満たす部材の製造を可能にするポリオキシメチレン成形組成物を見出すことにある。

【0007】 ディーゼル燃料に対する抵抗性を改良する1つの方法が特許明細書DE19702425A1に記載されており、0.1～2重量%の少なくとも1種類の立体障害アミン化合物を加えることによって所望の改良が達成されている。

【0008】 本発明は、所望の効果を達成する全く新しい方法を示している。本発明の方法において使用する添加剤はZnOとポリアルキレングリコールであり、ポリアルキレングリコールは靱性のさらなる改良をもたらす。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(A)80～99.8重量%のポリオキシメチレンホモポリマーまたはポリオキシメチレンコポリマー、(B)0.1～10重量%のポリアルキレングリコール、および(C)0.1～10重量%の酸化亜鉛を含んでいて、成分(A)～(C)の重量%の総和がそれぞれの場合において100%となるような熱可塑性成形組成物を、ディーゼル燃料またはガソリンと直接接触する用途向けの成形品を製造するのに使用することに関する。

【0010】 本発明によれば、使用するベースポリマー(成分A)は、例えばDE-A2947490に記載されているような公知のポリオキシメチレンである。これらのポリオキシメチレンは本質的に枝分かれしていない線状ポリマーであり、一般には少なくとも80モル%の、好ましくは少なくとも90モル%のオキシメチレン単位($-\text{CH}_2\text{O}-$)を含む。

(3)

3

本明細書で言うポリオキシメチレンとは、ホルムアルデヒドのホモポリマーまたはそれらの環状オリゴマー(例えば、トリオキサンやテトラオキサン)と対応するコポリマーを含む。

【0011】ホルムアルデヒドまたはトリオキサンのホモポリマーは、そのヒドロキシル末端基が公知の方法(例えば、エステル化やエーテル化)での分解に対して化学的に安定化されているポリマーである。コポリマーは、ホルムアルデヒドまたはその環状オリゴマー(特にトリオキサン)と環状エーテル、環状アセタール、および/または線状ポリアセタールとのポリマーである。

【0012】適切なコモノマーは特に、3、4、または5個(好ましくは3個)の環構成員を有する環状エーテル、5〜11個(好ましくは5、6、7または8個)の環構成員を有するトリオキサン以外の環状アセタール、および線状ポリアセタールである。ポリマー中の共成分(co-component)の割合は、一般には0.1〜20モル%であり、好ましくは0.5〜10モル%である。最も適切なコポリマーは、95〜99.5モル%のトリオキサンと0.5〜5モル%の上記共成分の1種とを含んだコポリマーである。

【0013】本発明による混合物中のポリオキシメチレンの割合は、好ましくは95〜99重量%である。

【0014】ポリアルキレングリコールは、10,000〜45,000(特に20,000〜40,000)の平均分子量を有するのが好ましい。混合物中のポリアルキレングリコールの割合は、好ましくは0.5〜5重量%であり、特に好ましくは1〜3重量%である。好ましいポリアルキレングリコールはポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールであり、特に好ましいのはポリエチレングリコールである。

【0015】混合物中の酸化亜鉛の割合は、好ましくは0.5〜5重量%であり、特に好ましくは0.5〜3重量%である。

【0016】本発明の混合物は、安定剤、核形成剤(特にタルク)、帯電防止剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、顔料、染料、蛍光増白剤、および加工助剤等の添加剤を必要な量にて含んでよい。

【0017】熱の影響を抑える適切なポリアセタール安定剤としては特に、ポリアミド、アミド(例えばジシアングリアミド)、ヒドラジン、ウレア、ポリ(N-ビニルラクタム)、および脂肪族カルボン酸(好ましくは、2〜20個の炭素原子を有するヒドロキシル含有の一〜三塩基性カルボン酸)のアルカリ土類金属塩(例えばステアリン酸カルシウム、リシノール酸カルシウム、乳酸カルシウム、およびクエン酸カルシウム)などがある。使用する酸化安定剤は特に、ビスフェノール化合物[好ましくは、7〜13個(好ましくは7、8、または9個)の炭素原子を有する一塩基性4-ヒドロキシフェニルアルカン酸のジエステル]である。

【0018】適切な光安定剤の例としては、 α -ヒドロキシベンゾフェノン誘導体およびベンゾトリアゾール誘

4

導体などがある。

【0019】安定剤は通常、成形組成物の全量を基準として0.1〜5重量%(特に0.5〜3重量%)の合計量にて使用する。しかしながら、組成物によっては、この値からは不足した量が必要となる場合もある。

【0020】本発明の混合物は充填剤と強化剤(D)をさらに含んでよい。こうした物質としては特に、繊維質の強化剤(例えば、ガラス繊維や炭素繊維など)および非繊維質の充填剤(例えば、ガラス粉末、グラファイト、カーボンブラック、金属粉末、金属酸化物、珪酸塩、炭酸塩、および硫化モリブデン(IV))がある。これらの充填剤には、接着促進剤または接着促進剤系が組み込まれていてもよい。充填剤および/または強化剤(D)の総量は、成分(A)〜(D)の混合物全体を基準として一般には最大50重量%であり、好ましくは5〜40重量%である。

【0021】本発明の混合物は、例えば、優れたミキシング作用を有する装置中で(例えば、配合機や押出機中で、好ましくは二軸スクルー押出機中で)、成分を高温にて(すなわち一般には成分Aの熔点より高い温度にて、すなわち約160〜250℃にて、好ましくは180〜220℃にて)強力にミキシングすることによって製造される。通常は先ず微粉状の成分を室温で機械的に混合し、次いで融解して完全に均質にする。

【0022】しかしながら、添加剤、充填剤、および強化剤を使用する際には、マスターバッチもしくはこれらのコンセントレートを使用するのも有利である。繊維質物質は、例えば、混合装置(特に押出機)に連続的に供給することもできる。

【0023】本発明にしたがって使用できる熱可塑性成形組成物は、バランスのとれた特性プロファイルを有することを特徴とする。本発明の熱可塑性成形組成物から製造される成形品は、ディーゼル燃料と最高100℃の常用温度で長時間接触するような用途、および経時変化しているか又は侵食性のガソリンと長時間接触するような用途に適している。成分(B)と(C)を含有していないか、あるいは成分(B)と(C)の一方だけを含有しているPOM成形組成物と比較すると、本発明の成形組成物は、化学的な分解を起こしにくく、機械的性の低下が少ないのが特徴である。

【0024】可能な用途領域としては特に、燃料タンク、燃料パイプ、接続部品、バルブ本体、燃料搬送ユニット、または燃料レベルセンサーなどがある。燃料搬送ユニットや燃料レベルセンサーにおける可能な部品としては、例えばフランジ、スプラッシュ・ポット、ポンプ・ホルダー、燃料ポンプ、ポンプ・リッド、およびフィルタ・シープなどがある。

実施例

本発明による実施例1、2、3、および4、ならびに比較例Iに対して下記の成分を使用した。

【0025】成分A

50

(4)

5

98.6重量%のトリオキサンと1.4重量%のジオキソランとを含むポリオキシメチレンコポリマー。メルトインデックス(melt volume rate)は12.5cm³/10分(ISO1133にしたがって、温度190℃、荷重2.16kg)であった。

【0026】成分B

Clariant GmbH から市販のポリエチレングリコール35000(35,000の平均分子量を有するポリエチレングリコール)。

【0027】成分C

Bayer AG から市販の酸化亜鉛アクティブ(Zinc oxide aktiv)(登録商標)。

【0028】POMコポリマーを表1に記載の重量部の相当する成分と混合し、ZE25×33D二軸スクルー押出機(ドイツ連邦共和国ハノーバー、Berstoff)中で200℃の物質温度で熔融し、その後に粒状にした。

【0029】粒状物を120℃で8時間乾燥し、次いで射出成形して、貯蔵試験と機械的試験のための試験片を得た。処理条件は、「ISO 9988-2、POMに関する材料基準」に従って選択した。

【0030】貯蔵と測定:初期重量を求めるために、それぞれの貯蔵の前に5個の試験片の重量を測定した。さらに別の5個の試験片を、引張試験における機械的特性

6

を決定するための対照サンプルとして使用した。タイプ1A引張試験片(ISO 527-1, 2)(4mmの厚さを有する)ではなく、ISO 1/4 試験片(以前においてはISO 527)(厚さがわずかに1mm)を使用したのは、材料の破断と機械的特性に対するかなり大きな測定効果がより小さな寸法において見出されるからである。

【0031】試験片は、還流冷却器と空気を排除するための弁を備えたガラス容器に入れた試験用ディーゼル燃料RF73-A-93(Haltermannから市販)中に100℃で500時間貯蔵した。燃料の体積は2リットルであり、残部の空間は約1リットルの空気であった。燃料は一週間ごとに変えた。

【0032】貯蔵後に試験片を取り出し、付着している液体残留物を布で取り除いた。重量を測定することにより貯蔵後の重量変化を求めた。貯蔵したサンプルについて、ISO527にしたがって12.5mm/分の引張速度で引張試験を行った。

【0033】表1に、材料の組成とそれに対応する試験結果を示す。

【0034】

【表1】

表1	1	1	2	3	4
成分A (重量%)	100	97	98	99	98
成分B (重量%)	-	2.0	1.0	-	2.0
成分C (重量%)		1.0	1.0	1.0	-
重量変化 (%)	-17.9	-3.3	-2.6	-1.9	-8.4
破断点伸び 貯蔵前(%)	69.4	60.1	58.1	62.9	72.8
破断点伸び 貯蔵後(%)	12.3	35	36.4	22.6	22.9
破断点伸び 変化率(%)	-82.3	-41.8	-37.4	-64.2	-68.5

【0035】表から明らかなように、成分BとCによって材料の分解が大幅に減少している。破断点伸びの低下が

最も少なく、且つ材料の分解も少ないという最良の結果は、成分BとCを組み合わせると達成される。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7

識別記号

F-I

テーマコード(参考)

//(C08L 59/00

71:02)

(71)出願人 598029656

Lyoner Strasse 38 a,
Frankfurt am Main,
B. R. Deutschland

(72)発明者 クルト・ヴィタン

ドイツ連邦共和国デー-65719 ホフハイム、ツァイル 17アー

(5)

(72)発明者 ベルンハルト・フォルシュラー
ドイツ連邦共和国デー64285 ダルムシュ
タット, プリュウダーナオスーシュ
トラーセ 52